

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP04/9512

30 SEP 2004

REC'D 20 OCT 2004	
WIPO	PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 43 692.8

**Anmeldetag:** 18. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** Mattson Thermal Products GmbH,  
89160 Domstadt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung einer stickstoffhaltigen  
Schicht auf einer Halbleiter- oder Metalloberfläche

**IPC:** H 01 L, C 25 D, H 01 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

BEST AVAILABLE COPY

## **Verfahren zur Herstellung einer stickstoffhaltigen Schicht auf einer Halbleiter- oder Metalloberfläche**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer dünnen stickstoffhaltigen Schicht auf einem Halbleitersubstrat, auf wenigstens einer Metallbeschichtung eines beschichteten Halbleitersubstrat, oder auf einem Metall
- Vorzugsweise befindet sich die Metall- oder Halbleiteroberfläche auf einem
- 10 Halbleitersubstrat wie z.B. einem Siliziumwafer der unstrukturiert sein kann, oder auf dem Strukturen zum Aufbau von Halbleiterbauelementen, oder wenigstens eine Metallbeschichtung aufgebracht wurden.

Dünne stickstoffhaltige Schichten werden bei der Halbleiterherstellung insbesondere Gate-Dielektrikum bei MOSFET- und CMOS-Transistoren eingesetzt, um diese Bauteile mit Dimensionen im Sub-Mikrometerbereich herzustellen, wobei hier die bisherige dielektrische Isolationsschicht aus Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$ , welche heute nur noch Dicken von 1 nm bis 2 nm aufweist, durch stickstoffhaltige dielektrische Schichten ersetzt werden, wie dies in E. P. Gusev et al. (Electrochemical Society Proceedings Volume 2003-02, p. 465-475) näher beschrieben ist. Die Ersetzung von  $\text{SiO}_2$  als Gate-Material wurde durch eine Reihe fundamentaler Nachteile dieses Materials erforderlich, wie z.B. den mit abnehmender  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke exponentiell zunehmenden Leckstrom durch diese Isolationsschicht, der im wesentlichen durch den quantenmechanischen Tunneleffekt bestimmt wird. Ferner wird nachteilig die Durchbruchspannung von Transistoren mit derartig dünner  $\text{SiO}_2$ -Gateschicht wesentlich verringert. Mit Siliziumoxynitriden  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  und Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als Gate-Dielektrikum lassen sich die genannten Nachteile beheben, bzw. die Bauteile- oder Strukturdimensionen weiter reduzieren und damit die Integrationsdichte bei gleicher Bauteilequalität erhöhen. Ferner verfügen Siliziumoxynitride  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  oder

30 Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  über eine wesentlich bessere Barrierenwirkung z.B. gegen Bohrdiffusion als eine reine  $\text{SiO}_2$ -Schicht.

Zur Herstellung stickstoffhaltige Schichten wie Siliziumoxynitriden  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  und Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  werden im wesentlichen zwei Nitridierungsmethoden eingesetzt.

Zum einen thermische Oxidation/Nitridation mit zum Teil thermischem Annealing und zum anderen chemische oder physikalische Depositionsverfahren wie z.B. CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) oder Depositionsverfahren mittels Stickstoffplasma. Abhängig vom verwendeten Verfahren beträgt der Stickstoffanteil in der dielektrischen Schicht zwischen 0% und 57% (bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die Prozentangaben sind hierbei Atomprozente), wobei ca.  $10^{14}$  bis etwa  $6 \times 10^{15}$  N-Atome/ $\text{cm}^2$  in einer 1 nm bis 2 nm dicken Siliziumoxynitriden  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  eingebaut sind.

Die Morphologie der stickstoffhaltigen Schichten hängt wesentlich vom verwendeten Verfahren ab. So unterscheiden sich durch CVD hergestellte Schichten von denen mittels thermischer Verfahren dadurch, dass bei CVD-Verfahren erst eine (zusammenhangslose) Keimbildung und dann ein Zusammenwachsen (coalescence) von Keimen zu einer geschlossenen Schicht erfolgt, während bei den thermischen Verfahren ein sehr gleichmässiger thermischer Wachstumsprozess eine nahezu geschlossene Schicht aufbaut. Dieses unterschiedliche Schichtwachstum ist insbesondere bei sehr dünnen Schichten von wesentlicher Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die erzielbare Homogenität der Schicht.

Die physikalische Dicke der Gateschicht aus einem Siliziumoxynitrid  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  oder von Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kann aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstante bei gleicher Bauteilekapazität etwas dicker sein als eine entsprechende Gateschicht aus  $\text{SiO}_2$ . Durch die erhöhte physikalische Schichtdicke wird z.B. der störende Tunnelstrom durch die dielektrische Isolationsschicht erheblich reduziert. Die Schichtdicke der Gate-Schicht wird oftmals in Nanometern oder Angström ( $1 \text{ Angström} = 10^{-10} \text{ m}$ ) EOT (Equivalent Oxide Thickness) einer mit gleicher Kapazität entsprechenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht angegeben. Dabei ist dann wie erwähnt die physikalische Dicke der Schicht etwas grösser als die angegebenen Nanometer oder Angström in EOT.

N. Cubaynes et al. (Electrochemical Society Proceedings Volume 2003-02, p. 595-604) sowie M. Bidaut et al. (Electrochemical Society Proceedings Volume 2003-02, p. 517-523) beschreiben die Herstellung von dielektrischen Gate-Schichten im sub-15-Angström-Bereich mittels Plasmanitridation. Dabei wird ein Si-Substrat mit einem  $\text{SiO}_2$ -Film von 0,4 nm bis 1,6 nm Dicke einem  $\text{N}_2$ -Plasma zur Nitridation ausgesetzt, danach erfolgt ein thermisches Annealing. Nachteilig bei der Plasmanitridation ist die

Formatiert: Französisch  
(Frankreich)

Formatiert: Englisch  
(Großbritannien)

hohe Defektbildung, die selbst mittels einem anschliessenden thermischen Annealing nicht leicht zu beseitigen ist.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil der bisher genannten Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Filmen oder Schichten ist, dass möglicher, in der Schicht vorhandener Sauerstoff in Richtung der Grenzfläche zum Bulk-Silizium Si diffundiert und dort dieses oxidiert, d.h. mit dem Silizium  $\text{SiO}_x$  ( $2 > x > 0$ ) oder  $\text{SiO}_2$  bildet. Es entsteht also eine Art Doppelschicht, bestehend aus der Siliziumoxynitrid- ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ -) oder der Siliziumnitrid- ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ -) Schicht an der Oberfläche des Substrats und einer zweiten, im wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$  bestehenden Schicht an der Grenzfläche zum Silizium-Bulk-Material des Halbleiters. Diese Oxidation wird als parasitäre Reoxidation bezeichnet und ist ein begrenzender Effekt bei der Reduktion des EOT-Parameters, der einer weiteren Reduktion der geometrischen Bauteildimensionen entgegensteht.

Es ist es schwierig bei strukturierten Wafern etwaiges natürliches Oxid innerhalb der Strukturen zu beseitigen.

Die erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren anzugeben, welches die genannten Nachteile bei der Herstellung einer stickstoffhaltigen Schicht auf einem Halbleitersubstrat bzw. einer Halbleiteroberfläche behebt, insbesondere den Nachteil der parasitären Reoxidation.

Eine weitere, zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren anzugeben mit dem wenigstens eine auf einem Halbleiter aufgebrachte Metallschicht oder allgemein ein Metall wenigstens teilweise (oder vollständig) nitridiert oder oxinitridiert wird, um eine Metallnitrid- oder eine Metalloxinitridschicht zu bilden.

Die erste Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer dünnen stickstoffhaltigen Schicht auf einer Halbleiteroberfläche mit den folgenden Verfahrensschritten gelöst:

- Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit,
- Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche, Flüssigkeit und einer

Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf bis zur Ausbildung einer Schichtdicke kleiner als 5 nm, und  
- Trennung der Oberfläche von der Flüssigkeit.

- 5 Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche (die vorzugsweise die Oberfläche eines Halbleitersubstrats ist) und Flüssigkeit mittels einer Elektrode die vorzugsweise aber nicht notwendigerweise als Kathode verwendet wird erfolgt in einem Umwandlungsprozess, vorzugsweise einem anodischen Umwandlungsprozess, eine Nitridierung der Oberfläche, so dass sich über  
10 einen elektrochemischen Vorgang eine stickstoffhaltige Schicht an dieser ausbildet. Allgemein kann die Oberfläche im Rahmen dieser Anmeldung durch einen oder mehrere Halbleiter und/oder durch eine ein Metall oder mehrere Metalle umfassende Schichten auf einem Substrat gebildet werden, wobei das Substrat aus einem Halbleiter oder einem Metall selbst, oder einer Keramik oder einem Glas gebildet  
15 werden kann. Dabei sind Keramik und Glas dann entsprechend mit den die Oberfläche bildenden Materialien beschichtet. Durch einen geeigneten Spannungs-Zeit-Verlauf der angelegten Spannung lassen sich vorteilhaft insbesondere dünne Schichten (Nitrid- oder Oxinitridschichten) mit einer Dicke von weniger als 5 nm auf einer Halbleiteroberfläche, z.B. auf einer Siliziumoberfläche, herstellen, vorzugsweise  
20 sind die Schichtdicken dünner als 2 nm.

Bei Metallen oder Metallschichten auf einem Halbleiter ist die Dicke der Schicht vorzugsweise kleiner als 50 nm, für manche Anwendungen kleiner als 20 nm. Handelt es sich um dünne Metallschichten (dünner als einige 100 Angström) auf  
25 einem Halbleiter, so kann die gesamte Metallschicht nitridiert bzw. oxinitridiert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer stickstoffhaltigen Schicht auf einer Metalloberfläche oder einer auf einem Substrat befindlichen Metallschicht ist zur Lösung der zweiten Aufgabe durch die nachfolgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet:

- 30 - Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche oder der Metallschicht mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit,  
- Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche oder Metallschicht, Flüssigkeit und einer Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf bis zur Ausbildung einer Schichtdicke kleiner als 50 nm, und

- Trennung der Oberfläche oder Metallschicht von der Flüssigkeit.

Die Dicke der Schicht bei einem Halbleitersubstrat aus Silizium auch in EOT gemessen werden, d.h. Schichtdicken von kleiner als 5 nm EOT sind mit dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbar. Vorzugsweise werden Schichtdicken zwischen 0,3 nm und 1,5 nm physikalischer Dicke oder EOT-Dicke hergestellt.

Die stickstoffhaltige Flüssigkeit weist abhängig von der Flüssigkeit im allgemeinen eine Temperatur von weniger als 150°C auf, vorzugsweise weniger als Raumtemperatur bzw. ist unterhalb von 0°C.

Beim erstgenannten erfindungsgemässen Verfahren ist es vorteilhaft, dass die Defektbildung z.B. im Vergleich zur Plasmanitridation reduziert wird und es wird vorteilhaft ein sehr gleichmässiger selbstjustierender Schichtaufbau ähnlich oder besser als wie bei den thermischen Verfahren erreicht. Der verbesserte Morphologie des Schichtaufbaus beim erfindungsgemässen Verfahren ergibt sich im wesentlichen aus der selbstjustierenden Eigenschaft bei elektrochemischen Verfahren, die dadurch begründet ist, dass mit zunehmender Schichtdicke im allgemeinen auch der lokale elektrische Widerstand zunimmt und dadurch sich lokal die elektrische Feldstärke in der Flüssigkeit reduziert, was wiederum in einer Reduktion des Schichtwachstums bzw. der Schichtbildungsgeschwindigkeit (z.B. bei Schichtumwandlungsprozessen) resultiert.

Aufgrund der genannten Vorteile eignet sich das erste Verfahren z.B. zur Herstellung von ultradünnen Nitridschichten wie sie bei charakteristischen Strukturen (wie z.B. Gatelänge bei Transistoren oder half-pitch-Längen) kleiner als 100 nm Anwendung finden. Der gleichmässige Schichtaufbau durch das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht den Einsatz der hergestellten Schichten als seed layer z.B. für nachfolgende CVD- oder ALD (Atomic Layer Deposition)-Verfahren. Des weiteren kann die mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Schicht in einem nachfolgendem thermischen Verfahren, z.B. einer thermischen Nitridation in z.B. NH<sub>3</sub>-haltiger Prozessgasatmosphäre weiter nitridiert werden, wodurch wesentlich besser skalierbare Schicht- (Interface-) Eigenschaften erzielbar sind.

elektrischen Spannung zwischen Halbleiter und Flüssigkeit (bzw. einer Elektrode) die Lösbarkeit der anodisch erzeugten Nitrid- oder Nitroxid- (Oxinitrid-) Schichten beeinflusst werden. Dadurch besteht die Möglichkeit die Grösse oder Dicke der Nitrid- bzw. Oxinitrid- (Nitroxid-) Schicht durch anodische Umwandlung herzustellen, wie es bei der anodischen Behandlung (z.B. Oxidation) von Aluminium bekannt ist.

Alternativ oder zusätzlich kann durch die vorgenannten Prozesse eine bereits auf der Oberfläche z.B. der Halbleiteroberfläche und/oder auf Bauteilestrukturen befindliche Schicht, wie z.B. eine sauerstoffhaltige Schicht, z.B. eine Oxidschicht auf einem Siliziumwafer (z.B. die natürliche Oxidschicht oder auch „native oxide“ genannt) oder auf Bauteilestrukturen, in-situ abgelöst oder in ihrer Dicke reduziert werden. Als ein im Versuchsstadium befindliches Beispiel sei eine Zugabe von  $\text{NH}_4\text{F}$  in flüssiges Ammoniak genannt, um die zuvor genannten Oxidschichten zu reduzieren oder abzulösen. Damit eröffnet sich mit dem ersten und zweiten Verfahren z.B. die Möglichkeit auf Silizium z.B. einem Siliziumwafer (auf Metallen oder auf Metallschichten die sich auf einem Halbleiter befinden, z.B. einer Wolframschicht auf Silizium) eine der „native oxide“-Schicht vergleichbare „native“ Nitrid- oder Oxinitrid-Schicht mittels flüssigem Ammoniak oder einem auf flüssigem Ammoniak basierendem Elektrolyt herzustellen. Als Metalle oder Metallschichten seien insbesondere Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Tantal, Wolfram oder Elemente weiterer Übergangsmetalle genannt. Insbesondere besteht die Aussicht, dass die Herstellung derartiger stickstoffhaltiger Schichten auf einem Halbleiter oder einem Metall bzw. einer Metallschicht inklusive der Ablösung oder Reduktion einer bereits vorhandenen Schicht, wie z.B. die genannte „native oxide“-Schicht (oder einer Nitrid- bzw. Oxinitridschicht) in einem elektrochemischen Prozess innerhalb einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit durchgeführt werden kann.

Ein weiteres Beispiel einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit sei flüssiges Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) genannt, welches unter Normalbedingungen zwischen  $1,4^\circ\text{C}$  und  $113,6^\circ\text{C}$  in flüssiger Form vorliegt. Auch auf Hydrazinbasis können analog zum oben genannten Ammoniak Elektrolyte durch Zugabe von entsprechenden Salzen oder anderen Chemikalien aufgebaut werden. Es können auch die Homologe der verschiedenen Hydrazin-Hydrate ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ...) inklusive deren wässrige Lösungen (auch wässrige Ammoniaklösungen) als stickstoffhaltige Flüssigkeit und

Grundlage für einen Elektrolyten verwendet werden. Bei der Verwendung von Ammoniak und insbesondere von Hydrazin bzw. auf diesen Substanzen aufgebauten Lösungen sei auf die etwaige Giftigkeit und Feuergefährlichkeit hingewiesen. In einer vorzugsweisen Ausführungsform werden stickstoffhaltige Flüssigkeiten ausgewählt, die frei von gelöstem und/oder gebundenem Sauerstoff und/oder frei von Wasser sind.

Andere, alternative Substanzen zum Aufbau von speziellen Elektrolyten können ferner Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Fluor oder auch Kohlenstoff (inklusive deren Isotope) umfassen. So schmilzt Karbamid ( $\text{CO}_2(\text{NH}_2)$ ) bei  $132,7^\circ\text{C}$ . In einer derartigen Schmelze könnten anodische Nitroxidschichten hergestellt werden.

Neben den genannten Substanzen können auch Gemische dieser verwendet werden, wobei auch eine Substanz gasförmig in einer anderen, in flüssiger Form liegenden Substanz, gelöst sein kann. Daneben können die genannten Substanzen auch gasförmig in einer Flüssigkeit gelöst sein. Ferner können Additive wie z.B. das bereits erwähnte  $\text{NH}_4\text{F}$  oder  $\text{HF}$  den Flüssigkeiten zugefügt werden, um z.B. eine etwaige Oxidschicht wie z.B. natürliches  $\text{SiO}_2$  auf einem Siliziumwafer z.B. in-situ abzulösen oder in seiner Konzentration oder Dicke zu reduzieren (hierfür können auch andere bzw. zusätzliche Chemikalien verwendet werden, welche ein Ablösen einer sauerstoffhaltigen Schicht unterstützen). Entsprechend den Patenten JP140721-75 (DE 26 39 004 C2) kann auch Cholin (Trimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumhydroxid) oder seine Homologe als Additiv verwendet werden.

Als weitere stickstoffhaltige Flüssigkeiten können auch wässrige Lösungen verwendet werden wie z.B. 30%-ige Ammoniaklösung, wobei hier allerdings der Stickstoffgehalt in der Schicht gering ist.

Vorzugsweise wird eine etwaige sauerstoffhaltige Verbindung an der Oberfläche des Halbleitersubstrates wie z.B.  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{SiO}_x$  bei einem Si-Wafer vor der Berührung der Substratoberfläche mit der stickstoffhaltigen Flüssigkeit ganz oder wenigstens teilweise entfernt. Dies kann z.B. in bekannter Weise mittels  $\text{HF}$  z.B. in einem DHF-Prozess (Diluted  $\text{HF}$ ) erfolgen, anschliessend erfolgt eine Passivierung der Oberfläche mittels Wasserstoff.

Alternativ kann die Passivierung allgemein auch durch  $\text{NH}_x$  (vorzugsweise  $\text{NH}_2$ ) mittels einer Behandlung z.B. mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit z.B. einem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{F}$ -Gemisch erfolgen. Dabei werden z.B. die  $\text{NH}_2$ -Gruppen an der Halbleiteroberfläche adsorbiert, wodurch eine Oxidation des Halbleiters an der Oberfläche weitgehend unterbunden wird. Im Gegensatz zur reinen Wasserstoffpassivierung der Halbleiteroberfläche (Si-Oberfläche), welche etwa bis  $600^\circ\text{C}$  eine Halbleiteroxidation unterbindet, wird bei einer Oberflächenpassivierung mit  $\text{NH}_x$  diese bis etwa  $300^\circ\text{C}$ , teilweise bis  $400^\circ\text{C}$  vor der störenden Oxidation geschützt. Dies ist für die meisten Anwendungen ausreichend und bietet darüber hinaus den Vorteil, dass zur Oberflächenpassivierung kein Fluor verwendet wird, wie dies bei der Wasserstoffpassivierung der Fall ist. Eine fluorfreie Passivierung wird heute in vielen Halbleiterfabriken bevorzugt. Zur Entfernung von Oxidschichten von der Halbleiteroberfläche und/oder zur Oberflächenpassivierung als einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit kann das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Halbleiter und Flüssigkeit erfolgen, im allgemeinen wird jedoch hierauf verzichtet.

Es sei explizit darauf hingewiesen, dass in allen genannten wasserstoffhaltigen Verbindungen dieser durch seine Isotope, vorzugsweise jedoch Deuterium, ersetzt werden kann, und dass die stickstoffhaltige Flüssigkeit Wasserstoff und/oder wenigstens eines seiner Isotope umfassen kann.

Vorzugsweise wird nach der Trennung der Oberfläche z.B. der Substratoberfläche von der Flüssigkeit diese (z.B. das Halbleitersubstrat) einem lithographischen und/oder wenigstens einem thermischen Behandlungsschritt ausgesetzt, wie z.B. einem thermischen Wachstum der stickstoffhaltigen Schicht in einer stickstoffhaltigen Umgebung. Dabei handelt es sich beim thermischen Behandlungsschritt vorzugsweise um einen RTP-(Rapid Thermal Processing-) Schritt, bei dem das Substrat innerhalb von wenigen Sekunden auf bis zu  $900^\circ\text{C}$  und mehr in einer definierten gasförmigen Atmosphäre oder im Vakuum aufgeheizt wird.

Als elektrische Spannung wird Halbleitern (z.B. Silizium) vorzugsweise eine Gleichspannung im Bereich zwischen 0 V und 20 V verwendet, wobei vorzugsweise

ein Spannungsfenster oder eine Spannungsrampe von 2 V bis zu höheren Spannungen (z.B. 20V) eingesetzt werden kann. Bei Metallen oder auf Halbleiter befindliche Metallschichten kann die Spannung abhängig von der Schichtdicke der zu bildenden Nitrid- oder Oxinitridschicht, oder etwaiger auf dem Metall bereits vorhandener Schichten, wie z.B. einer Metalloxidschicht, bis zu ca. 100 V betragen. Dabei bildet das Substrat bzw. die Halbleiter- oder Metalloberfläche gegenüber wenigstens einer Elektrode eine Anode. Die wenigstens eine Elektrode, die eine Kathode bildet, kann eines der Elemente Silizium, Platin oder Graphit oder ein Gemisch oder eine Legierung der vorgenannten Materialien umfassen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird zwischen der Halbleiter- oder Metalloberfläche (dem Substrat) und wenigstens einer Elektrode und/oder zwischen der Kathode und der zweiten Elektrode eine Wechselspannung angelegt oder ein Wechselspannungsanteil einer Gleichspannung überlagert. Dies dient insbesondere Vermeidung von Polarisierungseffekten oder Abscheidungen unerwünschter Substanzen auf einem Halbleitersubstrat und/oder den Elektroden.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst die stickstoffhaltige Flüssigkeit Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Deuterium in Form gelöster Gase oder als Komponenten gelöster Gase.

Die zuvor genannten Ausführungsformen der Erfindung werden im folgenden an einigen Ausführungsbeispielen näher dargestellt.

In einem ersten Beispiel zur Herstellung einer Nitridschicht auf einer Siliziumoberfläche wird diese zuerst in bekannter Art und Weise gereinigt, um z.B. etwaiges „native oxide“ zu entfernen. Dies erfolgt z.B. mittels des „DHF dip“-Verfahrens bei dem der Si-Wafer z.B. für ca. 0,5 min bis etwa 3 min in eine auf ein 1:100 verdünnte z.B. 40%-ige wässrige Lösung aus HF getaucht wird ( $\text{HF } 40\% + \text{H}_2\text{O} = 1:100$ ). In einem nächsten Schritt erfolgt eine anodische Nitridation in reinem flüssigem Ammoniak bei etwa  $-50^\circ\text{C}$ , wobei eine elektrische Spannung zwischen Halbleitersubstrat, dem Si-Wafer, und einer Elektrode z.B. aus Platin, Silizium oder Graphit, die als Kathode dient, angelegt wird. Der Spannungs-Zeit-Verlauf wird z.B. in Form einer 30 s dauernden Rampe von 0 V bis 10 V gewählt, wobei die Spannung

innerhalb dieser Zeit vorzugsweise etwa linear ansteigt. Andere, von der Linearität abweichende Spannungs-Zeit-Profile sind nicht ausgeschlossen und können zur Einflussnahme z.B. auf Polarisierungseffekte oder der Schichtmorphologie ebenfalls vorteilhaft sein. Mit diesem Verfahren lassen sich abhängig vom Spannungs-Zeit-  
5 Profil Siliziumnitridschichten kleiner als 5 nm auf einer z.B. wasserstoffpassivierten Si-Oberfläche herstellen.

In einem zweiten Beispiel zur Herstellung einer Siliziumnitrid-Schicht erfolgt die Oberflächenreinigung des Si-Wafers wie im ersten Beispiel. Danach erfolgt ebenfalls  
10 eine anodische Nitridation in flüssigem Ammoniak bei etwa  $-50^{\circ}\text{C}$ , wobei dem flüssigem Ammoniak etwa 1 g/l (Gramm/Liter)  $\text{NH}_4\text{F}$  zugegeben wird. Es wird eine Gleichspannung von 6 V für etwa 1 min zwischen dem Si-Wafer als Anode und einer Platinelektrode (die Elektrode kann auch aus Silizium oder Graphit sein oder diese Elemente umfassen) als Kathode angelegt. Dabei bildet sich eine dünne  
15 Siliziumnitrid-Schicht, die dann in einem weiteren thermischen Prozess auf die gewünschte Dicke und/oder die gewünschten elektrischen Eigenschaften gebracht wird. Der weitere thermische Prozess bei dem ein weiteres Siliziumnitridwachstum erfolgt ist z.B. ein RTP-Schritt, bei dem der Wafer 30 s bei  $900^{\circ}\text{C}$  einer 10%-igen  $\text{NH}_3$ - Atmosphäre ausgesetzt wird, wobei als Verdünnungsgas vorzugsweise Argon  
20 verwendet wird.

Alternativ oder zusätzlich zum thermischen Prozess im zweiten Beispiel kann zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften (der Schichtstruktur) ein „post nitridation annealing“ erfolgen, bei dem der Wafer in einem RTP-Schritt für etwa 30 s  
25 bei etwa  $850^{\circ}\text{C}$  einer Prozessgasatmosphäre aus wasserstoffreichem Wasserdampf ausgesetzt wird, wie diese z.B. bei wasserstoffreichen Nassoxida-tions-Prozessen verwendet wird.

In einem dritten Beispiel wird die Oberflächenpassivierung einer Siliziumoberfläche  
30 mit  $\text{NH}_x$  aufgezeigt. Dazu wird der Si-Wafer wie beim ersten Beispiel gereinigt, wobei der DHF-Schritt etwa 3 Minuten dauert, um etwaiges „native oxide“ vollständig zu entfernen. Danach wird der Wafer in flüssigen Ammoniak z.B. bei  $-50^{\circ}\text{C}$  oder in flüssigen Ammoniak mit gelöstem Ammoniumfluorid ( $\text{NH}_4\text{F}$  oder  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) oder Cholin für ca. 3 Minuten getaucht, wobei etwa zwischen 0,1 g/l und 10 g/l,

vorzugsweise 1 g/l dieser Substanzen in Lösung sind. In diesem Schritt erfolgt eine  $\text{NH}_x$ -Passivierung der Siliziumoberfläche durch Adsorption von vorzugsweise  $\text{NH}_2$ -Molekülen, wodurch eine Oxidation verhindert wird. Diese Passivierung erfolgt vorzugsweise aber nicht notwendigerweise ohne anodische Behandlung des Si-Wafers, d.h. ohne Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen dem Wafer und der stickstoffhaltigen Flüssigkeit. Alternativ oder zusätzlich zur Passivierung kann eine anodische Nitridierung wie im ersten Beispiel erfolgen, indem eine Spannung mit entsprechender Spannungs-Zeit-Verlauf zwischen dem Si-Wafer und einer Kathode angelegt wird. Dabei wird der Wafer vorzugsweise reinem flüssigem Ammoniak zugeführt, d.h. Ammoniak ohne weitere Zusatzmittel oder Additive. In einem vierten Beispiel wird eine metallbeschichtete Siliziumscheibe (z.B. ein Si-Wafer) die wenigstens auf einer Seite ganzflächig z.B. mit Titan oder Tantal beschichtet ist ohne Vorbehandlung in flüssigen Ammoniak getaucht. Der anschliessende Spannungs-Zeit-Verlauf der elektrischen Spannung zwischen der metallbeschichteten Oberfläche und der Elektrode wird z.B. so gewählt, dass die elektrische Spannung eine Spannungsrampe von 0 V bis etwa 20 V durchläuft. Hierbei ist die Siliziumscheibe als Anode geschaltet.

Die Erfindung ist nicht auf die oben genannten Ausführungsformen und Beispiele beschränkt, insbesondere umfasst die vorliegende Erfindung auch jene Ausführungsformen die durch Austausch und/oder Kombinationen einzelner Merkmale der verschiedenen Ausführungsformen und Beispiele hervorgehen. Als weiteren wichtigen Vorteil der oben genannten Verfahren sei die niedrige Behandlungstemperatur genannt, wodurch die thermische Belastung (thermal budget) des Halbleitersubstrats im Vergleich zu anderen Verfahren wesentlich reduziert ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer dünnen stickstoffhaltigen Schicht auf einer Halbleiteroberfläche, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:

- 5 - Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit,
- Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche, Flüssigkeit und einer Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf bis zur Ausbildung einer Schichtdicke kleiner als 5 nm, und
- 10 - Trennung der Oberfläche von der Flüssigkeit.

2. Verfahren zur Herstellung einer dünnen stickstoffhaltigen Schicht auf einer Metalloberfläche oder einer auf einem Substrat befindlichen Metallschicht, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:

- 5 - Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche oder der Metallschicht mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit,
- Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche oder Metallschicht, Flüssigkeit und einer Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf bis zur Ausbildung einer Schichtdicke kleiner als 50 nm, und
- 20 - Trennung der Oberfläche oder Metallschicht von der Flüssigkeit.

3. Verfahren zur Ablösung einer sauerstoffhaltigen und/oder stickstoffhaltigen Schicht auf einer Halbleiter- oder Metalloberfläche, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:

- 25 - Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche mit einer wasserfreien stickstoffhaltigen Flüssigkeit, welche eine fluorhaltige Substanz umfasst, und
- Trennung der Oberfläche von der Flüssigkeit.

30 Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche, Flüssigkeit und einer Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Flüssigkeit aus Stickstoff und Wasserstoff besteht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Flüssigkeit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder ein Gemisch dieser Verbindungen umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Flüssigkeit frei von gelöstem oder molekular gebundenem Sauerstoff und/oder frei von Wasser ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche Teil eines Halbleitersubstrats ist, welches im wesentlichen Silizium umfasst und vorzugsweise ein Siliziumwafer ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Flüssigkeit neben Stickstoff nur die Elemente Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Fluor oder Kohlenstoff oder Kombinationen und/oder Verbindungen dieser Elemente oder deren Isotope enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche Strukturen aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Berührung der Oberfläche mit der stickstoffhaltigen Flüssigkeit teilweise sauerstoffhaltige und/oder stickstoffhaltige Verbindungen an der Oberfläche wenigstens teilweise oder ganz entfernt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die sauerstoffhaltige Verbindung  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{SiO}_2$  umfasst.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1, 2, 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Spannung einen Gleichspannungsanteil oder ein Spannungs-Zeit-Profil zwischen 0 V und 20 V umfasst, und dass die Metall- oder Halbleiteroberfläche gegenüber wenigstens einer Elektrode eine Anode bildet.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach der Trennung wenigstens einem lithographischen und/oder thermischen und/oder einem plasmachemischen Behandlungsschritt unterzogen wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1, 2, 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Spannung zwischen Oberfläche und wenigstens einer Elektrode eine Wechselspannung ist oder einen Wechselspannungsanteil umfasst.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass von der Oberfläche eine etwaige sauerstoffhaltige Schicht durch die stickstoffhaltige Flüssigkeit in-situ abgelöst wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Flüssigkeit HF und/oder  $\text{NH}_4\text{F}$  oder andere bzw. zusätzliche Chemikalien umfasst, welche das Ablösen der sauerstoffhaltigen Schicht unterstützen.

18. Halbleitersubstrat, behandelt nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 17.

## **Zusammenfassung**

- 5 Ein erstes Verfahren zur Herstellung einer dünnen stickstoffhaltigen Schicht auf einer Halbleiteroberfläche durch Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit, durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Oberfläche, Flüssigkeit und einer Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf bis zur Ausbildung einer Schichtdicke
- 10 kleiner als 5 nm, dann Trennung der Oberfläche von der Flüssigkeit. Ein zweites Verfahren zur Herstellung einer dünnen stickstoffhaltigen Schicht auf einer Metalloberfläche oder einer auf einem Substrat befindlichen Metallschicht durch Berührung wenigstens eines Teils der Oberfläche oder der Metallschicht mit einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit, durch Anlegen einer elektrischen Spannung
- 15 zwischen Oberfläche oder Metallschicht, Flüssigkeit und einer Elektrode entsprechend einem vorgegebenen Spannungs-Zeit-Verlauf bis zur Ausbildung einer Schichtdicke kleiner als 50 nm, dann Trennung der Oberfläche oder Metallschicht von der Flüssigkeit. Ein drittes Verfahren zur Ablösung einer sauerstoffhaltigen und/oder stickstoffhaltigen Schicht auf einer Halbleiter- oder
- 20 Metalloberfläche.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**